

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-161029

(43)Date of publication of application : 04.07.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/12
// C08K 3/26
C08L 67/02
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 61-315114

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.12.1986

(72)Inventor : NAGATA RYUICHI
KITAURA KOICHI
SUZUKI MASARU

(54) WHITE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled film having a specific whiteness of raw polymer chip and a specific void ratio of the film, by melting and extruding polymer chips produced by adding a specific amount of fine calcium carbonate powder to polyethylene terephthalate and biaxially drawing the produced film.

CONSTITUTION: Polymer chips produced by adding 5W30wt.%, preferably 8W25wt.% calcium carbonate fine powder (preferably having an average particle diameter of $0.3\mu\text{m}$ to $1.5\mu\text{m}$) to a polyethylene terephthalate (preferably containing $\geq 90\text{mol}\%$ ethylene terephthalate unit) are extruded in molten state and biaxially drawn (at an areal draw ratio of 9W15) to obtain the objective film having high reflectivity of light and excellent whiteness and satisfying the formulas $\alpha \geq 45$ (preferably $\alpha \geq 50$), $7 \leq \beta \leq 30$ (preferably $10 \leq \beta \leq 25$) and $\alpha \cdot \log \beta \geq 65$, where in α (%) is whiteness of the chip and β (%) is void ratio of the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭63-161029

⑮ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公開 昭和63年(1988)7月4日
C 08 J 5/18	C E S	8720-4F	
B 29 C 55/12		7446-4F	
⑱ C 08 K 3/26	C A C	6845-4J	
C 08 L 67/02	K J R	6904-4J	
B 29 K 67:00			
B 29 L 7:00			

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑲ 発明の名称 白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

⑳ 特 願 昭61-315114

㉑ 出 願 昭61(1986)12月25日

㉒ 発 明 者 永 田 隆 一 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉓ 発 明 者 北 浦 好 一 滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉔ 発 明 者 鈴 木 勝 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

㉕ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

2. 特許請求の範囲

ポリエチレンテレフタレートに微粒子状炭酸カルシウムを5〜30wt%含有させたポリマチップを溶融押し出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度をa%、二軸延伸後のフィルムのボイド率をb%としたとき、

$$a \geq 45$$

$$7 \leq b \leq 30$$

$$a \cdot \log b \geq 65$$

を満足することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、X線増感紙、白紙、カード、印画紙、ラベルなどの基材として好ましく用いられる白色ポリエチレン

テレフタレートフィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、白色の無機粒子をポリエチレンテレフタレートに加えて白色フィルムを得ることはよく知られている。例えば、酸化チタンを多量に添加した例(特開昭59-8782号)や硫酸バリウムを多量に添加した例(特公昭60-30930号)などがある。さらに特公昭43-12013号公報には多量の炭酸カルシウムを添加することが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記従来の技術において、酸化チタンは380nm以下の可視光を急速に吸収するため黄味を帯び白色性が劣る。また、450nm以下の可視光高反射率が必要とされるX線増感紙用基材として不満足である。

また、硫酸バリウムは分散が難しい上、黄味若色があり白色性が劣る。さらに、炭酸カルシウムを単に多量にポリエステルへ添加しても粒子の凝集を生じ易く、黄味若色した白色性の劣るフィルムとなり実用化に至っていない。

特開昭63-161029 (2)

本発明は、かかる問題点を解決し、X線増感紙、白板を始め、カード、印画紙、ラベルなどの基材として、可視光の高反射率を達成し、白色性に優れる白色ポリエチレンテレフタレートフィルムを提供することを目的とするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、ポリエチレンテレフタレートに微粒子状炭酸カルシウムを5~30wt%含有させたポリマチップを溶融押出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度をa%、二軸延伸後のフィルムのボイド率をb%としたとき、

$$a \geq 45$$

$$7 \leq b \leq 30$$

$$a \cdot \log b \geq 65$$

を満足することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルムである。

本発明におけるポリエチレンテレフタレート（以後PETと略称する）とは、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上、好ましくは90モル%以上であるものをいう。もちろん、上記の範囲

内で、他種のジカルボン成分（例えば、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸など）あるいはジオール成分（例えば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなど）が共重合されていてもよい。また、このPETの中には公知の各種添加剤、例えば、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤などが添加されていてもよい。

微粒子状炭酸カルシウムとは、平均粒径が0.1~4 μ m、好ましくは0.3~1.5 μ mであるものを言い、この範囲を外れると可視光の高反射率が得られない傾向にある。炭酸カルシウムとしては、天然品と合成品、さらには、その結晶タイプとしてカルサイト、アラゴナイト、バテライトなどが挙げられるが、いかなるものであってもよい。また、炭酸カルシウムは、ステアリン酸やドデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどで表面処理されていてもよく、さらには、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素などの不純分が多少含まれていてもよい。但し、不純分の含有量は10

%以下が好ましい。

また、PETに添加する白色系粒子、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化マグネシウムなど種々検討したが、屈折率の低下が大きく製膜が不良であったり、分散が難しかったり、着色を起こしたりして好ましくなかった。

本発明においては、かかる微粒子状炭酸カルシウムをPETに5~30wt%、好ましくは8~25wt%含有させる。含有量がこの範囲より少ないと可視光の高反射率が達成できず、白色性も劣る。一方、多過ぎると分散不良や延伸時に破れを生じ好ましくない。

本発明でいうチップの白色度とは、JIS L1073の方法に基づいて、カラーマシ（東洋理化学）でハンター値（L、a、b）を測定し算出した値である。

本発明における二軸延伸とは、業界公知の方法に従った同時または逐次の二軸延伸をいい、ボイドの生成、さらにはフィルムの強度、寸法安定性付与などの上からも必要なものである。

本発明でいうボイド率とは、フィルム中の空孔率をいいASTM-D1505-68（軽液にはn-ヘプタン、重液には四塩化炭素を用いた）によってフィルム密度を測定し求めた。

本発明において、チップの白色度をa%、フィルムのボイド率をb%とした時、これらによる関係式は $a \cdot \log b \geq 65$ 、好ましくは $a \cdot \log b \geq 70$ である。（ここで用いる \log は常用対数である）この範囲を外れると可視光の高反射率が得られず白色性の劣ったものとなる。さらに、上記において、aは、45%以上、好ましくは50%以上である。aがこの値より小さいと実質的に高反射率が得られず、白色性も劣り好ましくない。また、bの範囲は7~30%、好ましくは10~25%である。bがこの範囲より小さいと高反射率が得られなかったり、白色性が劣ったりする。一方、bがこの範囲より大きいと製膜時に破れを生じ易く好ましくない。

次に本発明フィルムの製造方法について述べるが、これはあくまで具体例であり、本発明内容を

特開昭63-161029 (3)

拘束するものではない。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムをPETに含有させる方法としては、重合時添加法やドライブレンド法などがあるが、粒子分散が比較的容易な重合時添加法がよい。まずPETの重合反応系に微粒子状炭酸カルシウムを添加するに当たってリン化合物を、得られるPETに対して0.03～1.5wt%、好ましくは0.1～1wt%添加する。リン化合物がこの範囲より少ないとポリマチップの白色度が低下したり、微粒子状炭酸カルシウムの分散性が不良となる傾向がある。一方、リン化合物がこの範囲より多いと重合反応性が低下し、ポリマの極限粘度の低下や軟化点の低下を起こし好ましくない。ここでいうリン化合物とは、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体などでよく、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリアチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノあるいはジメチルエステル、亜リン酸トリメチルエステルなどをあげることができる。中でもリン酸、亜リン

酸およびそれらのエステル形成性誘導体が特に好ましい。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムおよびリン化合物の重合反応系への添加時期はいずれであってもよく、好ましくはPET製造時のエステル化もしくはエステル交換反応前から重合初期の間であり、さらに好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了時点から重合初期の間である。

また、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物の重合反応系への添加方法としては特に限定されるものでなく、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物を同時にあるいは混合して添加してもよい。

ポリエステル反応系へ添加する炭酸カルシウムおよびリン化合物は粉体あるいは液体としてさらにはそのままの形で添加してもよいが、ポリエステル中の炭酸カルシウムの分散性の点から、グリコールなどの有機溶媒などと適宜、混合したスラリー状あるいは液体状態で添加する方法が好ましい。さらにそれらのスラリー、液体を加熱処理

したのち添加してもよい。

また本発明のポリエステルは製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等の金属化合物触媒、酸化防止剤、顔料、蛍光増白剤、界面活性剤、帯電防止剤などを必要に応じて添加しても構わない。あとは業界公知の方法で重合を行えばよいが、重合時の真空度が悪化したり、重合時間が長引くとポリマチップの白色度が低下する傾向にあるので好ましくない。また、得られるポリマの極限粘度は0.53～0.75、好ましくは0.55～0.70である。この範囲より小さいと、ボイドの生成を害したり、脆いフィルムとなる。一方、この範囲より大きいと押出負荷が大きくなったり、延伸時の応力が大きくなり延伸しづらい。このように上記重合によって得られたポリマのチップの白色度は本発明の範囲内となり、微粒子状炭酸カルシウムの分散も良好となる。なお、チップの白色度を80%以上にすることは実質的に難しい。

このチップを120～180℃の温度で1～20時間真空乾燥(100Torr以下が好ましい)して、チップ中の水分含有率を0.05wt%以下、好ましくは0.01wt%以下にする。水分含有率が上記範囲より大きいと熔融押出で得られるフィルムの極限粘度が低下し易く、ボイドの生成を害したり、脆化したフィルムとなったりする。乾燥したチップを270～300℃に加熱した押出器に供給し、T字型口金よりフィルム状に成形する。この際、得られるフィルムの白さを強調するために蛍光増白剤をマスタチップまたは粉体の形で混合添加することは何らさしつかえない。さらにこのフィルムを表面温度30～60℃の冷却ドラムで冷却固化せしめ未延伸シートとした後、80～120℃に加熱した予熱ロール群に導き、縦延伸し、20～30℃のロール群で冷却する。続いて縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き50～140℃に加熱された雰囲気中で横延伸する。延伸倍率は縦、横それぞれ2～5倍に延伸するが、その面積倍率(縦延伸倍率×横延伸倍率)は6～20倍、

好ましくは9～15倍である。面積倍率がこの範囲より小さいとボイドの生成量が少なく、低反射率で白色性が劣り好ましくない。一方、面積倍率がこの範囲より大きいと製膜性不良（延びむらや破れ）となり好ましくない。さらにこの二軸延伸したフィルムの平面性、寸法安定性等を付与するため、テンター内で150～230℃の熱固定を行ない、均一に徐冷後室温まで冷やして巻き取る。こうして得られたフィルムのボイド率は本発明の範囲内となる。

このように製造条件を工夫してゆくことによりチップの白色度（a）およびフィルムのボイド率（b）を高い値に維持でき、 $a \cdot 100/b \geq 65$ を満足する本発明フィルムが得られる。

〔測定および評価方法〕

本発明に用いた測定および評価方法は次の通りである。

(1) チップの白色度

JIS L1073の方法に基づいて東洋理化学工業カラーマシンでL、a、b値を測定し次式に

特開昭63-161029 (4)
より求めた。チップサイズは、径が3mmのガットを長さ4mmにカットしたものを用いた。

$$\text{チップの白色度 } W = 100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$$

(2) ボイド率

ASTM-D1505-68（軽膜にはn-ヘプタン、重膜には四塩化炭素を用いた）によってフィルム密度を測定し次式より求めた。

$$\text{ボイド率 } X = 100 - \left(\frac{A}{a} + \frac{B}{b} \right) \times C$$

ここで

A：添加粒子の濃度（wt%）

a：添加粒子の密度（g/cm³）

微粒子状炭酸カルシウムの密度は2.6g/cm³とした。

B：PETの濃度（wt%）

b：PETの密度（g/cm³）

1.393を用いた。

C：測定したフィルム密度（g/cm³）

(3) 極限粘度

（本発明の目的範囲内である）

△：可視域における反射率が91%以上94%未満。

（本発明の目的に達しない）

×：可視域における反射率が91%未満。（本発明の目的に達しない）

(6) フィルムの白色性

JIS L1074 二波長法4B-3G

（Bは波長450nmの反射率、Gは550nmの反射率を用いた）による白色度と目視により判定した。

◎：白色度95%以上。（黄味、くすみが全く見られず、本発明の目的範囲内で特に好ましい）

○：白色度92～95%未満。（黄味、くすみがほとんど感じられず、本発明の目的範囲内である）

△：白色度89～92%未満。（黄味、くすみが感じられ、本発明の目的に達しない）

×：白色度89%未満。（黄味、特にくすみが強くなり、本発明の目的に達しない）

0-クロロフェノールを溶媒として25℃にて測定した。

(4) ポリマ中の粒子の分散性

ポリマ20mgを二枚のカバークラス窓にはさみ、255℃で溶融プレス冷却後、顕微鏡観察によって判定した。

○：凝集粒子は殆ど観察されない。（本発明の目的範囲である）

△：わずかに凝集粒子が観察される。（本発明の目的に達しない）

×：多くの凝集粒子が観察される。（本発明の目的に達しない）

(5) フィルムの反射率

日立製分光光度計323型でフィルム厚み200μmの可視光（350～700nm）反射率を測定し判定した。（酸化マグネシウム白板の反射率を100%基準とした）

◎：可視域における反射率が98%以上。（本発明の目的範囲内で特に好ましい）

○：可視域における反射率が94%以上98%未満。

特開昭63-161029 (B)

【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて、本発明の一実施態様を説明する。

実施例 1～6、比較例 1～5

重合および製膜の製造条件を変更して、各種特性を持つフィルム作り、これらのフィルムについて、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしての品質を評価した。その結果をまとめて表 1 に示す。これらの結果から、チップの白色度 (a)、フィルムのボイド率 (b) との関係式 $a \cdot \log b$ を本発明の範囲内に保つと、可視光の反射率が大きく、白色性に優れた白色ポリエチレンテレフタレートフィルムができることがわかる。

表 1

No.	チップの 白色度 a (%)	フィルムの ボイド率 b (%)	$a \cdot \log b$	判定	
				反射率	白色性
1. 実施例	70.0	10.0	70.0	○	○
2.	65.5	12.5	71.0	○	○
3.	60.5	21.8	81.0	○	○
4.	54.3	18.2	68.4	○	○
5.	48.1	24.5	66.8	○	○
6.	73.2	19.1	93.8	○	○
1. 比較例	71.2	7.5	62.3	△	△
2.	61.5	10.3	62.2	△	△
3.	40.1	22.0	53.8	×	×
4.	53.3	12.1	57.7	×	×
5.	76.1	6.0	59.2	×	×

実施例 7

ジメチルテレフタレート 85wt 部、エチレングリコール 60wt 部とを酢酸カルシウム 0.09wt 部を触媒として常法に従いエステル交換反応せしめたのち、リン化合物としてポリマに対し 0.18wt% となるようにトリメチルホスフェート 10wt% 含有するエチレングリコール溶液を添加し、直後に平均粒径 1 μ の微粒子状炭酸カルシウムをポリマに対して 14 wt% となるように 40wt% エチレングリコールスラリーを添加し、次いで重合触媒として三酸化アンチモン 0.93 重量部を添加した。

その後、高温減圧化にて常法に従い重合反応を行ない極限粘度 0.603 のポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は、65.2% であった。

得られたポリマを十分に真空乾燥した後、これを 100 重量部、紫外増白剤 "OB-1" (イーストマン社製) を 0.03 重量部としスーパーミキサーで混合後、285 $^{\circ}$ C に加熱した押出機に供給して未延

伸シートとした後、常法により、予熱温度 90 $^{\circ}$ C のロール群で 3.2 倍に縦延伸し、30 $^{\circ}$ C のロール群で冷却したのち、両端をクリップで把持しながらテンターに挿入して、予熱温度 95 $^{\circ}$ C で 3.2 倍に横延伸し、220 $^{\circ}$ C で熱固定して、厚さ 200 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は 15% であり、反射率が大きく、白色性に優れていた。

実施例 8

極限粘度 0.71 の PET 粉末を十分に真空乾燥した後、これを 100 重量部、トリメチルホスフェート 0.8 重量部、平均粒径が 1.2 μ の微粒子状炭酸カルシウム (天然品) を PET に対し 20wt% として、これらをスーパーミキサーで十分混合した後、285 $^{\circ}$ C に加熱した押出機に供給して、7 mm ϕ の口金より押出し、水槽で急冷し、カッティング、チップ化したポリマを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は 60% であった。このチップを実施例 7 と同様の手段で製膜し厚さ 200 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は 18% で

特開昭63-161029 (6)

あった。本フィルムは、反射率が大きく、黄味、くすみが殆ど感じられず良好であった。

実施例 9

ポリマに対するトリメチルホスフェートの添加量を0.04wt%とする以外は実施例 7 と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを得た。ポリマ中には微粒子状炭酸カルシウムの混入は殆どなかった。また、チップの白色度は54%であった。このポリマを延伸倍率3.4 × 3.6 倍に延伸する以外は実施例 7 と同様の手段で製膜し厚さ 200 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は20%であった。本フィルムは反射率が大きく、黄味、くすみが殆ど感じられず良好であった。

比較例 6

実施例 9 と同様の手段で得たポリマ（チップの白色度54%）を実施例 7 と同様の手段で製膜し、厚さ 200 μ m のフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は14%であった。本フィルムは反射率がやや低く、黄味、くすみがあつた。

実施例 10、比較例 7 ~ 10

各種無機粒子の種類と添加量およびリン化合物の量を変更する以外は実施例 7 と同様の手段で厚さ 200 μ m のフィルムを作り評価した。その結果をまとめて表 2 に示す。

表 2

No.	粒 子		トメチルホスフェ ートの添加量 (wt%)	評 定		
	粒 径	添加量 (wt%)		分散性	反剥率	白色性
実施例 10	微粒子状炭酸 カルシウム	13	0.15	○	○	○
比較例 7 8 9 10	炭化チタン	7	0.03	○	×	×
	炭酸バリウム	14	0.02	○	×	×
		14	0.02	△	×	×
		20	0.02	×	×	△

〔発明の効果〕

本発明は、PETに多量の微粒子状炭酸カルシウムを含有させるに当り、得られるチップの白色度とフィルムのボイド率との関係式 $a \cdot \log b$ が特定範囲にある白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしたので、次のことき得られた効果を奏するものである。

（イ）従来得られなかった可視光の高反射率フィルムが得られる。

（ロ）黄味、くすみのない白色性の高いフィルムが得られる。

かくして得られた本発明の白色ポリエチレンテレフタレートフィルムは、光線反射率が高く白色性に優れているため、X線増感紙を始め、白板、カード、印画紙、ラベル、表示板などの基材として好ましく用いられる。

特許出願人 東レ株式会社